

氏名	田 中 勇
学位の種類	博 士 (工 学)
学位記番号	第 4285 号
学位授与年月日	平成15年 3 月25日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当者
学位論文名	銅ハライド薄膜における励起子状態の制御と誘導放出に関する研究
論文審査委員	主 査 教 授 中 山 正 昭      副主査 教 授 中 山 弘 副主査 教 授 細 田 誠

### 論文内容の要旨

励起子（電子と正孔のクローン束縛状態）は、物質の様々な光学過程に関与する素励起であり、多様な光機能性を発現する。銅ハライド結晶は、励起子束縛エネルギーが極めて大きいために（CuBr で 108meV、CuI で 62meV）、励起子光機能性の研究に適した物質であり、長年にわたって光物性の研究が行われてきた。しかしながら、薄膜での励起子状態と光機能性に関する詳細は明らかになっていない。本論文は、真空蒸着法により作製した銅ハライド薄膜を対象として、励起子状態の制御と誘導放出に関する研究を行った成果をまとめたものである。

第 1 章では、本研究の背景、目的、および、本論文の構成について述べた。

第 2 章では、CuI-CuBr 混晶薄膜を対象とした励起子エネルギーの温度依存性の制御に関する研究成果について述べた。CuI では、温度上昇に伴って励起子エネルギーが低エネルギーシフトするが、CuBr では、その逆の特性を示す。この違いに着目して、CuI-CuBr 混晶薄膜を作製し、励起子吸収スペクトルの系統的な測定を行い、励起子エネルギーの温度依存性を混晶比によって制御できることを明らかにした。

第 3 章では、CuI 薄膜を対象とした重い正孔（HH）励起子と軽い正孔（LH）励起子エネルギーの制御と励起子光学特性に関する研究成果について述べた。(0001) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、(001) NaCl、ならびに (001) KCl 基板上に CuI 薄膜を作製し、励起子吸収スペクトルから、HH 励起子と LH 励起子の分裂エネルギーとエネルギー序列を基板物質によって制御できることを明らかにし、その結果について熱歪み効果の観点から解析した。また、発光スペクトルの HH-LH 分裂エネルギー依存性に関する系統的な測定結果から、HH-LH 分裂エネルギーの縦光学フォノンエネルギーに対する相対的な大きさの違いが、運動量空間における励起子の緩和過程に顕著な変化をもたらすことを見出した。さらには、超短パルスレーザーを用いたポンププローブ分光法による時間分解透過率変化の測定を行い、CuI 薄膜における HH 励起子と LH 励起子の量子ビートを初めて観測した。

第 4 章では、CuI 薄膜を対象とした励起子-励起子散乱による誘導放出に関する研究成果について述べた。対象とした試料は、(001) NaCl 基板上に作製した薄膜であり、HH 励起子のエネルギーは LH 励起子より低い。高密度励起条件下での発光スペクトルにおいて、これまでに報告されていない新たな発光（P<sub>LH</sub> 発光）が観測された。P<sub>LH</sub> 発光と HH 励起子とのエネルギー差は HH-LH 分裂エネルギーにほぼ一致し、発光強度の励起強度依存性は、2 乗に近い超線形性を示した。これらの結果から、P<sub>LH</sub> 発光が、HH 励起子状態から LH 励起子状態への非弾性散乱過程に起因するものであるという結論を得た。さらには、P<sub>LH</sub> 発光エネルギー近傍における光学利得スペクトルの測定を行い、上記の励起子散乱過程により誘導放出が生じていることを明らかにした。

最後に、第 5 章では、本研究で得られた成果を総括し、結論とした。

## 論文審査の結果の要旨

励起子が関与する光学過程は、物質の光機能性を決定する主要因の一つであり、長年にわたって研究が行われてきた。本研究の対象である銅ハライド結晶は、励起子の安定性が極めて高いために、励起子研究のモデル物質として着目されてきたが、その主対象はバルク結晶と微粒子であり、薄膜における励起子状態と光機能性に関する詳細は本研究に着目した時点では明らかではなかった。本論文では、真空蒸着法により作製した銅ハライド薄膜を対象として、励起子状態の制御とそれに伴う光学過程、ならびに、励起子誘導放出に関する研究成果がまとめられている。

まず、CuI-CuBr混晶薄膜において、混晶化により励起子エネルギーの温度依存性が制御できること、具体的には温度係数の正負の制御と温度依存性がほとんどない混晶が実現できることを吸収スペクトルの混晶比依存性の系統的な実験結果から明らかにしている。さらに、その機構について電子-格子相互作用の観点から考察している。

次に、(0001)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、(001)NaCl、ならびに(001)KCl基板上に作製したCuI 薄膜を対象として、重い正孔(HH)励起子と軽い正孔(LH)励起子の分裂エネルギーとエネルギー序列が基板物質により制御できることを吸収スペクトルの測定から実験的に明らかにし、その原因が基板と薄膜との熱膨張係数の違いによる熱歪み効果であることを変形ポテンシャル相互作用の理論に基づいて定量的に解析している。また、励起子発光特性の観点から、HH-LH分裂エネルギーの縦光学フォノンエネルギーに対する相対的な大きさの違いが、運動量空間における励起子のエネルギー緩和過程に顕著な変化をもたらすことを見出している。さらに、超短パルスレーザーを用いたポンププローブ分光法による時間分解透過率変化の測定から、CuI薄膜におけるHH励起子とLH励起子の量子ビートを初めて観測し、テラヘルツ領域コヒーレント現象が実現できることを示している。

最後に、(001) NaCl 基板上に作製したCuI 薄膜を対象として、高密度励起条件での発光特性に関する系統的な実験結果から、これまで報告されていない新たな発光 ( $P_{LH}$  発光) を見出している。 $P_{LH}$  発光のエネルギーと強度の励起強度依存性の解析から、その起源がHH励起子状態からHH励起子状態への非弾性散乱過程に起因するものであるという結論を得ている。また、 $P_{LH}$  発光エネルギー近傍における光学利得スペクトルの測定結果から、上記の励起子散乱過程により誘導放出が生じていることを明らかにしている。

以上のように、本論文は、銅ハライド薄膜における励起子光物性に関して新たな知見を提示している。その成果は、励起子光学過程が関与する光機能性を利用する上での重要な指針を示すものであり、光物性工学分野の発展に寄与するところが大きい。よって、本論文の著者は、博士(工学)の学位を受ける資格を有するものと認める。